

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-128692

(P 2 0 0 0 - 1 2 8 6 9 2 A)

(43) 公開日 平成12年5月9日 (2000.5.9)

(51) Int. Cl. ⁷
C30B 29/06

識別記号

F I
C30B 29/06

テーマコード (参考)

D 4G077

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平10-297845

(22) 出願日 平成10年10月20日 (1998.10.20)

(71) 出願人 000228925

三菱マテリアルシリコン株式会社
東京都千代田区大手町一丁目5番1号

(72) 発明者 堀 憲治

東京都千代田区大手町1丁目5番1号 三
菱マテリアルシリコン株式会社内

(74) 代理人 100085372

弁理士 須田 正義

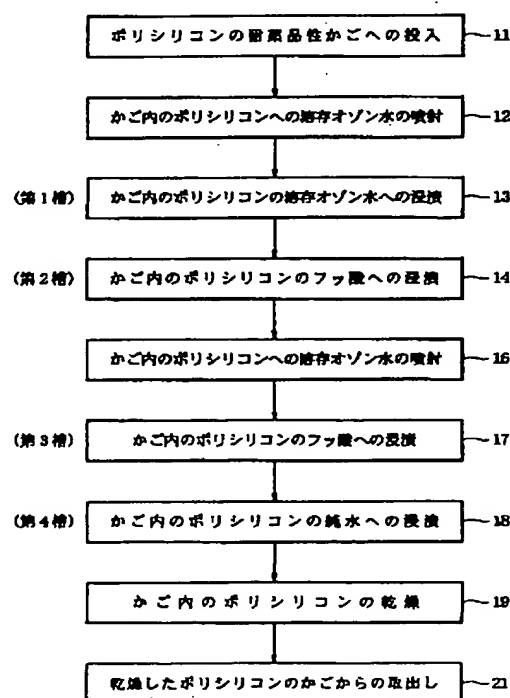
Fターム(参考) 4G077 AA01 AA02 BB03 FB05 FG06
FJ01

(54) 【発明の名称】 ポリシリコンの洗浄方法

(57) 【要約】

【課題】 ポリシリコンの表面に付着した有機物、微粒子及び金属不純物を低コストで除去してフリー化率を増大させる。

【解決手段】 塊状又は粒状のポリシリコンを溶存オゾン水溶液で洗浄する工程12、13と、上記溶存オゾン水溶液で洗浄したポリシリコンをフッ酸で洗浄する工程14、17とをこの順序で1回行うか又は1回以上繰返す。最後のフッ酸による洗浄工程17の後で、上記ポリシリコンを純水で洗浄した後、乾燥する工程18、19を含むことが好ましい。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 塊状又は粒状のポリシリコンを溶存オゾン水溶液で洗浄する工程(12,13)と、前記溶存オゾン水溶液で洗浄したポリシリコンをフッ酸で洗浄する工程(14,17)とをこの順序で1回行うか又は1回以上繰返すことを特徴とするポリシリコンの洗浄方法。

【請求項2】 最後のフッ酸による洗浄工程(17)の後で、前記ポリシリコンを純水で洗浄した後、乾燥する工程(18,19)を含む請求項1記載のポリシリコンの洗浄方法。

【請求項3】 溶存オゾン水溶液のオゾン濃度が3～20ppmであり、フッ酸の濃度が0.1～5重量%である請求項1又は2記載のポリシリコンの洗浄方法。

【請求項4】 溶存オゾン水溶液による洗浄工程が耐薬品性のかごに入れられた塊状又は粒状のポリシリコンに溶存オゾン水溶液を噴射した後、このポリシリコンが入れられた前記かごを溶存オゾン水溶液中に浸漬する工程(12,13)を含む請求項1ないし3いずれか記載のポリシリコンの洗浄方法。

【請求項5】 フッ酸による洗浄工程が耐薬品性のかごに入れられて溶存オゾン水溶液で洗浄されたポリシリコンをフッ酸中に浸漬する工程(14,17)を含む請求項4記載のポリシリコンの洗浄方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はシリコン単結晶を製造するための原料であるポリシリコン（多結晶シリコン）を洗浄する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】半導体デバイス用のシリコン単結晶は主にチョクラルスキー法（以下、CZ法という。）を用いて製造されている。このCZ法は塊状又は粒状のポリシリコンを炉内の石英るつぼ内で融解させ、得られた融液に種結晶を浸漬し、この種結晶を引上げてシリコン単結晶を成長させる方法である。このシリコン単結晶の原料であるポリシリコンは活性な性質を有するため、石英るつぼに投入するまで、プラスチック製の袋に入れられ密封される。しかし密封の前後において、空気中の酸素と反応してポリシリコンの表面には酸化膜が形成され易い。この酸化膜の表面には有機物、微粒子又は金属不純物が付着することがある。これらの有機物等が付着したままポリシリコンを融解すると、シリコン単結晶の成長が阻害されてフリー化率（ポリシリコンから単結晶シリコンが得られる割合）が低下する問題がある。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】上記問題を解決するために、石英るつぼに投入する前にポリシリコンをフッ酸と硝酸の混酸で洗浄する方法が知られている。しかしこの方法では混酸に溶解した有機物等がポリシリコン表面に再付着し易い。このため有機物の除去が困難であつ

た。また混酸の使用量も多いため、洗浄コストが増大する問題点があった。本発明の目的は、ポリシリコンの表面に付着した有機物、微粒子及び金属不純物を低コストで除去してフリー化率を増大させるポリシリコンの洗浄方法を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】請求項1に係る発明は、図1に示すように塊状又は粒状のポリシリコンを溶存オゾン水溶液で洗浄する工程12、13と、上記溶存オゾン水溶液で洗浄したポリシリコンをフッ酸で洗浄する工程14、17とをこの順序で1回行うか又は1回以上繰返すことを特徴とするポリシリコンの洗浄方法である。溶存オゾン水溶液の洗浄によりポリシリコンの表面が酸化されて酸化膜が形成する。この酸化膜がフッ酸による洗浄で除去され、酸化膜に付着している有機物、微粒子及び金属不純物が酸化膜とともに除去される。工程12、13と工程14、17を繰返すことにより、その除去効果が高まる。請求項2に係る発明は、請求項1に係る発明であって、図1に示すように最後のフッ酸による洗浄工程17の後で、上記ポリシリコンを純水で洗浄した後、乾燥する工程18、19を含むポリシリコンの洗浄方法である。ポリシリコンを純水で洗浄する工程18を更に付加することにより、有機物、微粒子及び金属不純物を除去する効果を更に高めることができる。

【0005】請求項3に係る発明は、請求項1又は2に係る発明であって、溶存オゾン水溶液のオゾン濃度が3～20ppmであり、フッ酸の濃度が0.1～5重量%であるポリシリコンの洗浄方法である。溶存オゾン水溶液のオゾン濃度及びフッ酸の濃度をそれぞれ上記範囲に設定することにより、有機物、微粒子及び金属不純物の除去効果を更に一層高めることができる。請求項4に係る発明は、請求項1ないし3に係る発明であって、図1に示すように溶存オゾン水溶液による洗浄工程が耐薬品性のかごに入れられた塊状又は粒状のポリシリコンに溶存オゾン水溶液を噴射した後、このポリシリコンが入れられた前記かごを溶存オゾン水溶液中に浸漬する工程12、13を含むポリシリコンの洗浄方法である。溶存オゾン水溶液の噴射工程12と溶存オゾン水溶液への浸漬工程13とを組み合わせることにより、有機物、微粒子及び金属不純物の除去効果を更に一層高めることができる。請求項5に係る発明は、請求項4に係る発明であって、図1に示すようにフッ酸による洗浄工程が耐薬品性のかごに入れられて溶存オゾン水溶液で洗浄されたポリシリコンをフッ酸中に浸漬する工程14、17を含むポリシリコンの洗浄方法である。フッ酸による酸化膜、有機物、微粒子及び金属不純物の除去効果が高まる。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明で用いられる溶存オゾン水溶液は高純度であるうえ、低濃度で酸化力に富み、入手しやすい特長がある。この溶存オゾン水溶液のオゾン濃

度は 3 ppm 以上であることが好ましい。3 ppm 未満であるとポリシリコンの表面を酸化する能力が不足し、また 20 ppm を超えると溶存オゾン水溶液に接する容器にダメージを与えるため、好ましくない。また溶存オゾン水溶液のオゾン濃度は 5 ~ 15 ppm がより好ましい。また本発明でで使用するフッ酸の濃度は 0.1 ~ 5 重量%である。特に 0.1 ~ 1 重量%が好ましく、0.5 重量%が更に好ましい。0.1 重量%未満では、有機物、微粒子及び金属不純物の除去に不十分であり、また 5 重量%を超えると、洗浄コストが高くなり、好ましくない。

【0007】本発明のポリシリコンの洗浄方法の一実施態様を図 1 に基づいて説明する。図 1 の工程 11 で示すように、塊状又は粒状のポリシリコンを耐薬品性のかご内に投入する。耐薬品性のかごを形成する物質としてはポリエチレン、ポリプロピレン、テフロン等のフッ素樹脂を挙げることができる。次いで工程 12 で示すように、かご内に収容されたポリシリコンに溶存オゾン水溶液を噴射する。この噴射は噴射ノズル又はシャワー等を用いて行われる。またこの噴射を行う場合、容器内にかごを設置して溶存オゾン水溶液を噴射することにより、噴射後、かごから流れ出た溶存オゾン水溶液を次の工程 13 で使用する溶存オゾン水溶液の一部として使用することができる。次いで工程 13 で示すように、ポリシリコンを収容したかごを溶存オゾン水溶液中に浸漬する。この浸漬は溶存オゾン水溶液が入れられた第 1 槽（図示せず）内に上記かごを浸漬することにより行われる。

【0008】次いで工程 14 で示すように、ポリシリコンを収容したかごをフッ酸中に浸漬する。この浸漬はフッ酸が入れられた第 2 槽（図示せず）内に上記かごを浸漬することにより行われる。このフッ酸が入れられた第 2 槽にかごを浸漬したときにオーバーフロー状態になるようにフッ酸を入れておく。かごの浸漬により溢れたフッ酸をポンプで再び第 2 槽に戻して循環させることが好ましい。次いで工程 16 で示すように、第 2 槽から引上げたかご内に収容されたポリシリコンに溶存オゾン水溶液を噴射する。次いで工程 17 で示すように、ポリシリコンを収容したかごをフッ酸中に浸漬する。この浸漬はフッ酸が入れられた第 3 槽（図示せず）内に上記かごを浸漬することにより行われる。この場合、工程 14 と同様に、かごを浸漬したときに第 3 槽から溢れたフッ酸をポンプで再び第 3 槽に戻して循環させることが好ましい。また溢れたフッ酸の一部をポンプで工程 14 で用いた第 2 槽に戻して循環させることもできる。次いで工程 18 で示すように、ポリシリコンを収容したかごを純水中に浸漬する。この浸漬は純水が入れられた第 4 槽（図示せず）内に上記かごを浸漬することにより行われる。この場合、純水は所定の温度（例えば 25 ないし 60 ℃）に加熱されることが望ましい。次いで工程 19 で示すように、かご内に収容されたポリシリコンを乾燥す

る。この乾燥は温風を吹付ける温風乾燥又はアルゴン等の不活性ガス中での真空乾燥により行われる。最後に工程 21 で示すように、乾燥したポリシリコンをかごから取出す。

【0009】なお、上記実施の形態ではポリシリコンを耐薬品性のかごに入れて洗浄する方法について説明したが、かごの代りにポリシリコンを耐薬品性のコンベヤに載せた状態で洗浄することもできる。

【0010】

【実施例】次に本発明の実施例を比較例とともに説明する。

<実施例 1>塊状のポリシリコンを図 1 で示した洗浄工程に基づいて洗浄処理した。先ず塊状のポリシリコンをポリエチレン製のかご内に投入した（工程 11）。このかごを槽 A 内に置いて噴射ノズルからオゾン濃度が 20 ppm の溶存オゾン水溶液を 5000 cc/分の割合でポリシリコンに 3 分間噴射した（工程 12）。次いで別の槽 B 内に上記と同じオゾン濃度の溶存オゾン水溶液を貯え、この水溶液中に上記噴射処理されたポリシリコンが入れられたかごを 5 分間浸漬した（工程 13）。次いでこのかごを槽 B から引上げて、別の槽 C に貯えられた濃度が 0.5 重量%のフッ酸中に 5 分間浸漬した（工程 14）。次いでこのかごを槽 C から引上げて、別の槽 D 内に置いて、噴射ノズルからオゾン濃度が 20 ppm の溶存オゾン水溶液を 5000 cc/分の割合でポリシリコンに 3 分間噴射した（工程 16）。次いでこのかごを槽 D から引上げて、別の槽 E に貯えられた濃度が 0.5 重量%のフッ酸中に 5 分間浸漬した（工程 17）。次いでこのかごを槽 E から引上げて、別の槽 F に収容された純水中に 15 分間浸漬した（工程 18）。次いでこのかごを槽 F から引上げて、温風乾燥機内に導入し、ポリシリコンを乾燥した（工程 19）。最後に、乾燥したポリシリコンをかごから取出した（工程 21）。

【0011】<比較例 1>溶存オゾン水溶液で洗浄する工程を省略したことを除いては実質的に実施例 1 の洗浄方法を繰返して塊状のポリシリコンを洗浄した。即ち、工程 11、工程 17、工程 18、工程 19 及び工程 21 をこの順序で実施した。

【0012】<比較試験と評価>比較例 1 がフッ酸のみでポリシリコン表面の不均一な厚さの自然酸化膜を除去するのに対して、実施例 1 では溶存オゾン水がポリシリコンの表面に均一な厚さの酸化膜を形成し、この酸化膜をフッ酸で除去し、これらの処理を繰返し行ったため、実施例 1 の方がエッチング量を多くでき、ポリシリコン表面の酸化膜の形成と酸化膜の剥離を完全に行うことができた。比較例 1 の方法で洗浄した塊状のポリシリコンと実施例 1 の方法で洗浄した塊状のポリシリコンに純水をかけてその撥水性を調べた。その結果、実施例 1 の方が撥水性に優れ、上記現象が裏付けられた。

【0013】

【発明の効果】以上述べたように、本発明のポリシリコンの洗浄方法では、塊状又は粒状のポリシリコンを溶存オゾン水溶液で洗浄した後、フッ酸で洗浄する工程を1回行うか又は1回以上繰返すことにより、ポリシリコンの表面に付着した有機物、微粒子及び金属不純物を低コストで除去することができ、その結果、フリー化率を増大させることができる。

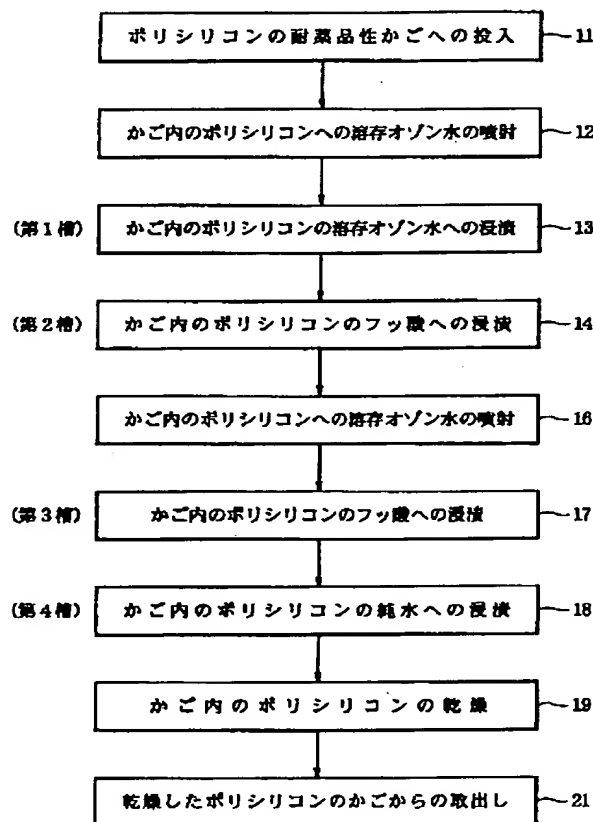
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のポリシリコンの洗浄工程を示す図。

【符号の説明】

- 12 かご内のポリシリコンへの溶存オゾン水溶液の噴射
 13 かご内のポリシリコンの溶存オゾン水溶液への浸漬
 14 かご内のポリシリコンのフッ酸への浸漬
 16 かご内のポリシリコンへの溶存オゾン水溶液の噴射
 17 かご内のポリシリコンのフッ酸への浸漬
 18 かご内のポリシリコンの純水への浸漬
 10 19 かご内のポリシリコンの乾燥

【図1】



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-128692

(43)Date of publication of application : 09.05.2000

(51)Int.Cl. C30B 29/06

(21)Application number : 10-297845

(71)Applicant : MITSUBISHI
MATERIALS
SILICON CORP

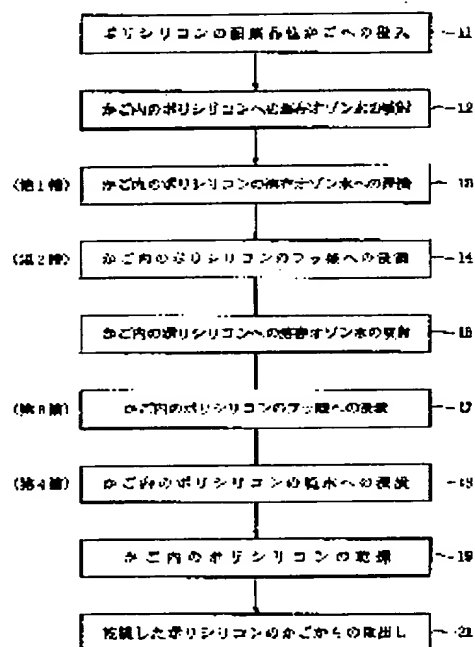
(22)Date of filing : 20.10.1998 (72)Inventor : HORI KENJI

(54) CLEANING METHOD FOR POLYSILICON

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To remove organic substances, fine grains and metallic impurities adhered to the surface of polysilicon at a low cost to increase the yield of single crystal from polysilicon (i.e., polycrystalline silicon).

SOLUTION: The method of this invention is to conduct processes 12 and 13 where massive or granular polysilicon is cleaned with an ozone-dissolved aqueous solution and processes 14 and 17 where polysilicon cleaned with an ozone-dissolved aqueous solution is cleaned with hydrofluoric acid in the above order at least once. After the last cleaning process 17 using hydrofluoric acid, processes 18 and 19 where polysilicon is cleaned with pure water and then is dried are preferably added.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 16.10.2000

[Date of sending the examiner's
decision of rejection]

[Kind of final disposal of application
other than the examiner's decision]

of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for
application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]